Ueber die

Einwirkung von Phosphorpentachlorid

auf

Succin-p-toluil.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt von der

hohen philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

und

mit den beigefügten Thesen öffentlich zu verteidigen

am 22. Februar 1895, Vormittags 12 Uhr,

von

Alfred Guenther

aus

Riga in Russland.

Opponenten:

Dr. phil. Karl Stiepel.
Cand. phil. Heinrich Mehring.
Cand. phil. Heinrich Beckerhoff.

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

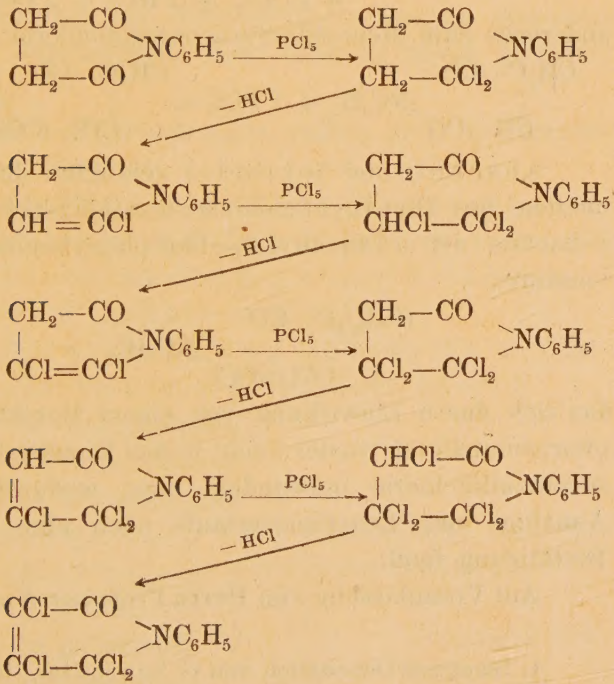
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551910_0094

Meiner lieben Mutter.

Vor einiger Zeit gelangten Anschütz und Beavis[1]) bei der Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinanil zu einem Product, das 4 Atome Chlor enthielt, wovon sich zwei durch besondere Reactionsfähigkeit auszeichneten. Die genannten Autoren nehmen an, dass die Reaction in 4 Phasen verläuft, wofür sie folgendes Schema aufstellen:



1) Lieb. Ann. **263**, 156.

Es gelang nicht, die Reaction bei einem der Zwischenglieder aufzuhalten. Da man nun erwarten durfte, wenigstens Homologe derselben zu fassen, wenn man die Wasserstoffatome teilweise durch Alkylgruppen ersetzte und sie so gegen die weitere Einwirkung des Phosphorpentachlorids schützte, so untersuchten Anschütz und Schroeter[1]) die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das as.-Dimethylsuccinanil, Anschütz und Meyerfeld[2]) auf das Citraconanil. Wie vorausgesehen, führte die Reaction einerseits zum Dimethyldichlorsuccinanildichlorid:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\\ \quad\;\; | \qquad\quad >NC_6H_5\\ \quad H_2C{-}CO\end{array} + 3\,PCl_5 = \begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\\ \quad\;\; | \qquad\quad >NC_6H_5\\ \quad Cl_2C{-}CCl_2\end{array}$$

$$+ POCl_3 + 2\,HCl + 2\,PCl_3,$$

anderseits zum Monochlorcitraconanildichlorid:

$$\begin{array}{l}CH_3C{-}CO\\ \quad\;\; \| \qquad\quad >NC_6H_5\\ \quad CH{-}CO\end{array} + 2\,PCl_5 = \begin{array}{l}CH_3C{-}CO\\ \quad\;\; \| \qquad\quad >NC_6H_3\\ \quad CCl{-}CCl_2\end{array}$$

Anschütz und Schroeter gelangten durch Reduction des Dimethyldichlorsuccinanildichlorids zum γ-Lactam der α-Dimethyl-βγ-chlor-phenylamidoisocrotonsäure:

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C{-}CO\\ \quad\;\; | \qquad\quad >NC_6H_5,\\ \quad CCl{=}CCl\end{array}$$

das sich durch Einwirkung von einem Molekül Phosphorpentachlorid wieder leicht in das Dimethyldichlorsuccinanildichlorid umwandeln liess, wodurch obige Annahme des Reactionsverlaufs noch eine weitere Bestätigung fand.

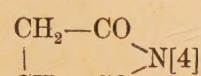
Auf Veranlassung von Herrn Professor Anschütz

---

1) Inaugural-Dissertation von G. Schroeter, Bonn 1892.

2) Inaugural-Dissertation von J. Meyerfeld, Bonn 1893.

habe ich es nun unternommen, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil



mit in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, teils um einige Verbindungen, wie z. B. das Einwirkungsproduct von einem secundären Amin auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid zu erhalten, die bei dem Anil nicht gefasst worden waren, teils um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction einer Prüfung zu unterziehen. Die Arbeit bietet somit Analogien mit der von Anschütz und Beavis, doch erhielt ich bei der Darstellung des Dichlormalein-p-toluildichlorids nicht Pyrrolderivate als Nebenproduct, sondern phosphorhaltige Verbindungen und zwar in etwas grösserer Menge.

Meine Untersuchungen reihen sich in folgender Weise an einander:

1. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid (4 Mol.) auf Succin-p-toluil. Dichlormalein-p-toluildichlorid.
2. Dichlormalein-p-toluil.
3. Einwirkung von Alkoholen auf Dichlormalein-p-toluildichlorid.
   a) Methylalkohol.
   b) Aethylalkohol.
   c) Benzylalkohol.
4. Einwirkung von Basen auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid.
   a) Anilin.
   b) p-Toluidin.
   c) Piperidin.
   d) Ammoniak.

5. Einwirkung von Basen auf das Dichlormalein-p-toluil.
   a) Anilin.
   b) Piperidin.
6. Reduction des Dichlormalein-p-toluildichlorids mittels Na-amalgam und Eisessig. Das γ-p-Toluilamidobuttersäurelactam.
7. Aufspaltung des Lactams mittels Barythydrat.
8. γ-p-Toluilamidobuttersaures Silber.
9. Versuch zur Darstellung der freien Säure.
10. Die phosphorhaltigen Nebenproducte.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-toluil.

Dichlormalein-p-toluildichlorid.

$C_4Cl_4ON[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Das Ausgangsmaterial zu meiner Arbeit, das Succin-p-toluil wurde nach Angabe von Michael[1]) auf folgende Weise erhalten: Gleiche Teile Bernsteinsäure und p-Toluidin wurden in einem geräumigen Eierkolben zusammengeschmolzen und das gebildete Wasser abdestilliert, wobei die Vorlage so warm gehalten wurde, dass sich das Wasser nicht verflüssigen konnte, sondern in Dampfform entwich. Nachdem alles Wasser entfernt war, wurde das Succin-p-toluil mit dem Dreibrenner überdestilliert. Zur Reinigung

1) Berl. Ber. **10**, 577.

wurde das so erhaltene, bräunlich gefärbte Product der Destillation unter stark vermindertem Druck unterzogen. Das Succin-p-toluil ging hierbei bei 13 mm Druck und 223° Badtemperatur bei 212° constant über und erstarrte in der Vorlage zu einer rein weissen Masse. Sp. 150°.

30 gr Succin-p-toluil (1 Mol.) wurden mit 135 gr Phosphorpentachlorid (4 Mol.) in einem mit aufrecht stehendem Liebig'schen Kühler versehenem Kolben gemengt und in einem Paraffinbade erwärmt. Bei 80° beginnt die Reaction. Unter starkem Schäumen der Reactionsmasse entweichen Ströme von Salzsäuregas, die in einem, mit einer gewogenen Menge Wasser angefüllten, Kolben aufgefangen wurden. Bei eintretender Reaction wird die Masse flüssig, dann bildet sich eine feste Kruste, bis schliesslich die ganze Masse wieder flüssig wird. Nachdem die Haupteinwirkung beendet, steigert man die Temperatur bis 120° und giesst dann die noch warme, flüssige, schwach bräunlich gefärbte Masse in einen mit einem Chlorcalciumrohr versehenen, sorgfältig getrockneten Erlenmeyerschen Kolben und lässt erkalten. Es scheidet sich dann das Dichlormalein-p-toluildichlorid in gelblich gefärbten, harten Krusten fast völlig aus. Zur Reinigung wird dasselbe von der noch flüssigen Reactionsmasse, die zum grössten Teil aus Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid neben den, weiter unten zu besprechenden, phosphorhaltigen Nebenproducten besteht, getrennt, mit Petrolaether gewaschen und aus trockenem Benzol mehrfach umkristallisiert. Man erhält es so in wasserhellen, grossen Kristallen, die den Schmelzpunkt 156° besitzen. Wenn man mit völlig trockenen Apparaten arbeitet, so verläuft obige Reaction ziemlich glatt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \!\!> N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 4PCl_5 = \begin{matrix} CCl-CO \\ \| \\ CCl-CCl_2 \end{matrix} \!\!> N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$+ 3\,PCl_3 + POCl_3 + 4\,HCl.$$

Bei Anwendung von 30 gr Succin-p-toluil und 135 gr Phosphorpentachlorid (die Theorie verlangt 132 gr) wurden erhalten:

Berechnet:			Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
Salzsäure:	23,2 gr		25 gr	28 gr
Phosphoroxychlorid:	24,4 gr	90,9 gr	80 gr	80 gr
Phosphortrichlorid:	66,5 gr			
Dichlormalein-p-toluildichlorid:		50,1 gr	32 gr	33 gr

Das Chlorid ist in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Eisessig leicht löslich, weniger in Aether (1 : 40) und Petroläther, unlöslich in Wasser. Benzol ist das geeignetste Kristallisationsmittel, da es das Chlorid in der Wärme bedeutend mehr löst, als in der Kälte, zudem leicht völlig wasserfrei erhalten werden kann. Am schönsten erhält man das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Benzol bereits gereinigte Dichlormalein-p-toluildichlorid aus Aether in grossen, durchsichtigen, wasserhellen Kristallen. Herr Professor Hintze in Breslau hatte die Freundlichkeit dieselben einer Messung unterziehen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage. Er teilte mir darüber folgendes mit:

Kristallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}4422 : 1 : 0{,}4680$$

$$\beta = 83^0,\ 3'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = (010)\ \infty\ \text{P}\ \infty;\quad m = (010)\ \infty\ P;\quad \alpha = (16.1.0)\ \infty\ \text{P}\ 16;$$

$$q = (011)\ \text{P}\ \infty.$$

		Berechnet:	Beobachtet:
b : m = (010)	: (110)	—	*66° 18′
b : q = (010)	: (011)	—	*65° 5′
q : m = (011)	: (010)	—	*86° 3′
b : α = (010)	: (16.1.0)	88° 26′	88° 35′
q : α = (011)	: (16.1.0)	84° 22′	84° 24′
m : α = (110)	: (16.1.0)	22° 8′	22° 12′
m : q = ($\bar{1}$10)	: (011)	105° 39′	105° 35′
α : q = ($\bar{1}$6.1.0)	: (011)	96° 58′	96° 50′

Die wasserhellen Kristalle sind meist dünntaflich nach a ausgebildet. Die Flächen α = (16.1.0) erscheinen als Vicinalflächen zu (100).

Das Dichlormalein-p-toluildichlorid ist in kristallisiertem Zustande ein an der Luft recht beständiger Körper. Durch Wasser wird es erst durch anhaltendes Kochen zersetzt und geht dann unter HCl-Abspaltung und Sauerstoffaufnahme in das unten zu besprechende Dichlormalein-p-toluil über.

Ein Versuch, das nach dem Entfernen des Phosphoroxychlorids und Phosphortrichlorids erhaltene Rohproduct unter stark vermindertem Druck zu destillieren, misslang, da, wahrscheinlich unter Einfluss des phosphorhaltigen Nebenproductes, völlige Zersetzung eintrat. In reinem Zustand lässt sich jedoch das Chlorid ohne Schwierigkeit destillieren und geht dann bei 13 mm Druck und 220° Badtemperatur bei 205° wasserhell über und erstarrt in der Vorlage zu einer rein weissen kristallinischen Masse.

Die Analyse ergab folgendes:

1. 0,3040 gr gaben 0,4777 CO_2 u. 0,0660 H_2O
2. 0,2707 gr „ 0,4223 CO_2 u. 0,0630 H_2O
3. 0,3173 gr „ 0,5840 AgCl
4. 0,3825 gr „ 0,7015 AgCl
5. 0,3128 gr „ 11,2 ccm Stickstoff bei 12,5° u. 767 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:				
$C_{11}H_7Cl_4NO$		1.	2.	3.	4.	5.
C =	42,44	42,86	42,56	—	—	—
H =	2,25	2,40	2,58	—	—	—
Cl =	45,66	—	—	45,54	45,37	—
N =	4,51	—	—	—	—	4,30
O =	5,14	—	—	—	—	—
	100,00					

2. Dichlormalein-p-toluil.

$C_4Cl_2O_2N[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Das Dichlormalein-p-toluildichlorid geht, wie bereits unten bemerkt, mit Wasser in das Dichlormalein-p-toluil über, nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CCl_2 \end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + H_2O = \begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CO \end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,HCl.$$

Kocht man das Dichlormalein-p-toluildichlorid direct mit Wasser, so findet die Umwandlung wegen der Unlöslichkeit des Dichlormalein-p-toluildichlorids als auch des Dichlormalein-p-toluils nur sehr allmählich statt. Wahrscheinlich bildet sich an der Oberfläche des Dichlorids eine dünne Schicht Toluil, die die weitere Einwirkung des Wassers verhindert. Am bequemsten gelingt die Umwandlung, wenn man verdünnten Alkohol anwendet, dem man einige Tropfen Salzsäure zusetzt, um den etwa entstehenden, weiter unten zu besprechenden, Aethyläther zu verseifen. Das Dichlormalein-p-toluil kristallisiert aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln, die den Schmelzpunct 193° besitzen.

Die Analyse ergab folgendes:

1. 0,2492 gr gaben 0,4693 CO_2 u. 0,0522 H_2O
2. 0,2735 gr „ 0,3110 AgCl
3. 0,1733 gr „ 8,2 ccm Stickstoff bei 17,3° u. 752 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_7Cl_2NO_2$	1.	2.	3.
C = 51,56	51,23	—	—
H = 2,73	2,62	—	—
Cl = 27,75	—	28,13	—
N = 5,46	—	—	5,28
O = 12,50	—	—	—
100,00			

Das Dichlormalein-p-toluil ist ein äusserst beständiger Körper. Selbst durch tagelanges Kochen mit Wasser gelingt es nicht, eine Zersetzung zu bewirken. Dagegen lässt sich ein Chloratom gegen Anilin und Piperidinreste austauschen, wie es weiter unten beschrieben werden wird.

3. Die Einwirkung von Alkoholen auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid.

a. Methylalkohol. Dichlormalein-p-toluildimethylaether.

$C_4Cl_2(OCH_3)_2ON[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Das Dichlormalein-p-toluildichlorid setzt sich mit Methylalkohol nach folgender Gleichung um:

$$\begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CCl—CCl_2 \end{matrix}\!\!>N(4)C_6H_4[1]CH_3 + 2\,CH_3OH = \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \\ CCl—C(OCH_3)_2 \end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,HCl.$$

10 gr fein gepulvertes Dichlormalein-p-toluildichlorid wurden in warmen absoluten Methylalkohol

eingetragen. Die Umsetzung fand sofort statt, das Chlorid wurde gelöst und der Methylalkohol wurde durch die bei der Reaction entstehende Salzsäure stark sauer. Beim Erkalten schied sich zuerst etwas Dichlormalein-p-toluil aus, das wahrscheinlich durch Verseifung von bereits gebildetem Dimethylaether durch die freie Salzsäure entstanden war und leicht durch Filtration entfernt werden konnte. Beim weiteren Erkalten schied sich der Dichlormalein-p-toluildimethylaether in farblosen, prismatischen Nadeln aus, die durch nochmalige Kristallisation aus Methylalkohol rein erhalten wurden und den Schmelzpunkt 98° zeigten:

1. 0,4280 gr S. gaben 0,8052 CO_2 u. 0,1705 H_2O
2. 0,3498 gr „ „ 0,3148 AgCl
3. 0,4915 gr „ „ 20,23 ccm Stickstoff bei 20° u. 753,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{13}H_{13}Cl_2NO_3$	1.	2.	3.
C = 51,66	51,31	—	—
H = 4,30	4,42	—	—
Cl = 23,51	—	23,61	—
N = 4,64	—	—	4,66
O = 15,85	—	—	—
100,00			

Bei der Darstellung des Dichlormalein-p-toluildimethylaethers muss möglichst schnell verfahren werden, da sich der Aether durch die freie Salzsäure leicht verseift. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Methylalkohol geht die Umwandlung in das Dichlormalein-p-toluil quantitativ von statten. Versuche, die gebildete Salzsäure dadurch unschädlich zu machen, dass man statt Methylalkohol Natriummethylat, in Benzol suspendiert, anwandte, führten zu keinem günstigeren Resultat, da die Ausbeute an reinem Me-

thylaether bedeutend geringer wurde. Aus reinem Methylalkohol lässt sich der Dichlormalein-p-toluildimethylaether wiederholt umkristallisieren, ohne eine Veränderung zu erleiden.

b. Aethylalkohol. Dichlormalein-p-toluildiaethylaether.

$C_4Cl_2(OC_2H_5)_2ON[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Die Einwirkung von Aethylalkohol auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid ist der des Methylalkohols ganz analog und findet statt nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,C_2H_5OH = \begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—C(OC_2H_5)_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,HCl.$$

Der Dichlormalein-p-toluildiaethylaether kristallisiert aus Alkohol in schön ausgebildeten, wasserhellen Kristallen des monoklinen Systems.

Mit Salzsäure wandelt sich der Dichlormalein-p-toluildiaethylaether noch leichter in das Dichlormalein-p-toluil um, als der Dimethylaether. Der reine Aether zeigte den Schmelzpunkt 88° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0,2318 gr gaben 0,4640 CO_2 u. 0,1175 H_2O
2. 0,4185 gr „ 0,3676 Ag Cl
3. 0,2241 gr „ 8,5 ccm Stickstoff bei 12,2° u. 766 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{15}H_{17}Cl_2NO_3$	1.	2.	3.
C = 54,54	54,53	—	—
H = 5,15	5,60	—	—
Cl = 21,52	—	21,73	—
N = 4,24	—	—	4,53
O = 15,55	—	—	—
100,00			

c. Benzylalkohol.

5 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid wurden in wasserfreien Benzylalkohol eingetragen. Statt des erwarteten Dibenzylaethers erhielt ich aber ausschliesslich Dichlormalein-p-toluil. Hier verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>\!N(4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,C_6H_5CH_2OH$$

$$= \begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—CO\end{matrix}\!\!>\!N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$+ H_2O + 2\,C_6H_5CH_2Cl.$$

Die Ersetzung von 2 Chloratomen im Dichlormalein-p-toluildichlorid durch Aethoxylgruppen gewinnt dadurch an Interesse, dass bei der symmetrischen Auffassung des Chlorids, sich dasselbe den Amid- und Imidchloriden nahe verwandt zeigt. Während nun die Amid- und Imidchloride mit Basen direct reagiren unter Bildung von Amidinen, gelang es Wallach und Liebmann[1]) nicht, auf diesem Wege die entsprechenden Aether darzustellen.

4. Einwirkung von Basen auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid.

a. Anilin. Dichlormalein-p-toluilanil.

$C_4Cl_2ONC_6H_5N[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Bei der Einwirkung von Anilin auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid findet die Umsetzung nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>\!N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 3CH_2C_6H_5 = \begin{matrix}CCl—CO\\ \|\\ CCl—C=NC_6H_5\end{matrix}\!\!>\!N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$+ 2\,C_6H_5NH_2.HCl.$$

1) Berl. Ber. **13**, 506.

10 gr Chlorid (1 Mol.) wurden in Chloroform gelöst und zu der in einer Kältemischung stehenden Lösung 9 gr in Chloroform gelöstes Anilin (3 Mol.) zutropfen gelassen. Das Gemisch färbte sich intensiv gelb, und nach einigem Stehen schieden sich weisse Nadeln aus, die sich in Wasser sehr leicht lösten und als salzsaures Anilin erkannt wurden. Nach einigen Tagen wurde das salzsaure Anilin abfiltriert und das Chloroform im Vacuum abdestilliert. Es hinterblieb eine gelb gefärbte zähe Masse, die beim Erkalten fest wurde. Dieselbe wurde in heissem, absoluten Alkohol gelöst, beim Erkalten schieden sich gelbe Blättchen aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten wurden. Die Analyse gab auf das Dichlormalein-p-toluilanil stimmende Zahlen:

0,1953 gr S. gaben 0,4465 CO_2 u. 0,0685 H_2O
0,0580 gr „ „ 0,0492 AgCl
0,1815 gr „ „ 14,3 ccm Stickstoff bei 13,5° u. 744 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	1.	2.	3.
C = 61,64	61,95	—	—
H = 3,63	3,89	—	—
Cl = 21,45	—	21,00	—
N = 8,46	—	—	8,94
O = 4,82	—	—	—
100,00			

Das Dichlormalein-p-toluilanil ist in Chloroform, Aether, Aceton und Alkohol leicht löslich. Als beste Kristallisationsmittel eignen sich Alkohol und Aceton. Aus Alkohol kristallisiert das Anil in gelben Blättchen, aus Aceton in gelben, prismatischen Nädelchen, beide schmelzen bei 141°.

b. p-Toluidin. Dichlormalein-p-ditoluil.

$$C_4Cl_2O([4]NC_6H_4[1]CH_3)_2.$$

Die Einwirkung von p-Toluidin auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid verläuft der des Anilins vollkommen analog, also gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \\ CCl{-}CCl_2 \end{matrix} \!\!>\! N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 3\,C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}[1]CH_3 \\ [4]NH_2\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix} CCl{-}CO \\ \| \qquad\quad \\ CCl - CN[4]C_6H_4[1]CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$+ 2\,C_6H_4\!\!<\!\!\begin{matrix}[1]CH_3 \\ [4]NH_2\end{matrix} \cdot HCl.$$

10 gr Chlorid (1 Mol.) wurden in Chloroform gelöst und dazu 10 gr (3 Mol.) durch vorherige Destillation unter stark vermindertem Druck gereinigtes, in Chloroform gelöstes p-Toluidin langsam dazu gegeben. Ebenso wie beim Anilin färbte sich die Lösung nach kurzer Zeit gelb, und nach einigen Tagen hatte sich die berechnete Menge salzsaures Toluidin quantitativ ausgeschieden. Es wurde abfiltriert, das Chloroform im Vacuum verdunstet und das zurückgebliebene Dichlormalein-p-ditoluil durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Aus Aceton kristallisiert es in gelben, prismatischen Nädelchen, die bei 161° schmelzen.

1. 0,2025 gr S. gaben 0,4550 CO_2 u. 0,0742 H_2O
2. 0,2110 gr „ „ 0,1705 AgCl
3. 0,2226 gr „ „ 15,6 ccm Stickstoff bei 23,8° u. 760,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{18}H_{14}Cl_2N_2O$	1.	2.	3.
C = 62,58	62,57	—	—
H = 4,06	4,07	—	—
N = 8,12	—	8,09	—
Cl = 20,59	—	—	20,00
O = 4,65	—	—	—
100,00			

c. Piperidin. Dichlormalein-p-toluil-dipiperidid.

$$C_4Cl_2(NC_5H_{10})_2ON[4]C_6H_4[1]CH_3.$$

Unter der Voraussetzung, dass sich 4 Mol. Anilin mit einem Molekül Dichlormalein-p-toluildichlorid umsetzen würden nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CCl—CO \\ \| \quad\quad \rangle N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl—CCl_2 \end{matrix} + 4\,C_6H_5NH_2$$

$$= \begin{matrix} CCl—CO \\ \| \quad\quad \rangle N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl - C(NHC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

$$+ 2\,C_6H_5NH_2 \,.\, HCl.$$

liess ich 10 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid in Chloroformlösung langsam zu 12 gr in Chloroform gelöstem Anilin zutropfen. Die Flüssigkeit färbte sich gelb und nach einigem Stehen hatte sich salzsaures Anilin in reichlicher Menge ausgeschieden. Nach dem Abfiltrieren desselben wurde das Chloroform im Vacuum verjagt und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Der so erhaltene Körper schmolz bei 141° und erwies sich mit dem Dichlormalein-p-toluilanil vollkommen identisch. Die Reaction hatte also nicht den gewünschten Weg genommen, sondern es hatte sich nur ein Mol. Anilin gegen die beiden

Chloratome im Dichlormalein-p-toluildichlorid ausgetauscht.

Ich versuchte daher eine secundäre Base auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid einwirken zu lassen, da hierbei eine Imidbindung des Stickstoffatoms ausgeschlossen erschien. Ich wählte dazu das Piperidin, da sich dasselbe durch schöne Kristallisationsfähigkeit seiner Salze auszeichnet und leicht zugänglich ist. Ein Versuch, die Einwirkung in Chloroformlösung vorzunehmen, misslang, da das Piperidin auf das Chloroform selbst reagirte unter Bildung schwarzer Schmieren. Es wurden nun 5 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid in Benzol gelöst, die Lösung in ein Einschmelzrohr gefüllt, dann 9 gr (6 Mol.) Piperidin zugegeben und das Rohr zugeschmolzen. Schon in der Kälte fand eine Reaction unter Abscheidung von salzsaurem Piperidin statt, die durch Erwärmen im Wasserbade zu Ende geführt wurde. Nach 24 Stunden wurde das Rohr aufgeschmolzen, das salzsaure Piperidin (4 gr) abfiltriert und das Benzol im Vacuum abgedunstet. Es hinterblieb eine gelb gefärbte zähe Masse, die beim Erkalten fest wurde. Dieselbe wurde in Aceton gelöst; nach freiwilligem Verdunsten desselben schieden sich gelbe durchsichtige Kristalle aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton rein erhalten wurden.

0,3988 gr S. gaben 0,9074 CC_2 u. 0,2505 H_2O
0,2288 gr „ „ 0,1588 AgCl
0,2640 gr „ „ 22,8 ccm Stickstoff bei 15° u. 754 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{21}H_{27}N_3Cl_2O$	1.	2.	3.
C = 61,77	62,06	—	—
H = 6,62	6,97	—	—
N = 10,29	—	10,04	—
Cl = 17,40	—	—	17,17
O = 3,92	—	—	—
100,00			

Die Umsetzung hatte also stattgefunden nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\qquad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 4\,C_5H_{10}NH \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\qquad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl — C(NC_5H_{10})_2 \end{array}$$

$$+ 2\,C_5H_{10}NH\,.\,HCl.$$

Das Dichlormalein-p-toluildipiperidid kristallisiert aus Aceton in prachtvollen, hellgelben durchsichtigen Kristallen, die bis zu 3 gr schwer wurden. Schmelzpunkt 107°.

d. Ammoniak.

Die Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid wurde in verschiedener Weise versucht. Einmal leitete ich in die Lösung des Chlorids in trockenem Benzol sorgfältig über Kalk getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung ein, wobei eine geringe Gelbfärbung stattfand. Da sich nach einigen Tagen nichts ausgeschieden hatte, so wurde das Benzol im Vacuum zum Teil abgedunstet, worauf sich weisse Kristalle ausschieden, die sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Dichlormalein-p-toluildichlorid erwiesen. Auch aus der Mutterlauge konnte

ausser diesem und dem Succin-p-toluil nichts herausgearbeitet werden. Sodann wurden 5 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid mit 30 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem absoluten Alkohol in ein Rohr eingeschmolzen und einige Tage stehen gelassen. Beim Aufschmelzen des Rohres erwies es sich, dass auch hier die Umwandlung nicht in der gewünschten Weise stattgefunden hatte. Das Dichlormalein-p-toluildichlorid konnte zum Teil unverändert zurückerhalten werden, zum grössten Teil hatte es sich in das Succin-p-toluil umgewandelt. Einige andere Versuche, das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid in Gestalt seines salzsauren Salzes oder Platindoppelsalzes abzuscheiden, führten ebenfalls nicht zum Ziel.

5. Einwirkung von Basen auf Dichlormalein-p-toluil.

a. Anilin. Phenylamidochlormalein-p-toluil.

$$C_4ClNHC_6H_5O_2N[4]C_6H_4[1]CH_3.$$

Alle Versuche, die in der Richtung angestellt wurden, nach den besprochenen Methoden noch ein weiteres Chloratom im Dichlormalein-p-toluildichlorid durch basische Reste zu ersetzen, führten zu negativem Resultat. Im Dichlormalein-p-toluil lässt sich jedoch eines der an der doppelten Bindung stehenden Chloratome ohne grosse Schwierigkeit durch den Anilin- oder Piperidinrest ersetzen. Man hat sich die Reaction so vorzustellen, dass zuerst eine Addition von Anilin an die doppelte Bindung stattfindet, worauf sich dann Salzsäure abspaltet:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \\ CCl—CO \end{array}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + NH_2C_6H_5$$

$$= \begin{array}{l} HCCl—CO \\ | \\ NHC_6H_5CCl—CO \end{array}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$\begin{array}{l} HCCl—CO \\ | \\ C_6H_5NHCCl—CO \end{array}\!\!>NC_6H_4CH_3 + NH_2C_6H_5$$

$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \\ C_6H_5NHC — CO \end{array}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3$$

$$+ NH_2C_6H_5 \,.\, HCl.$$

Zu 5 gr in Chloroform gelöstem Dichlormaleïn-p-toluil (1 Mol.) liess ich 4,5 gr in Chloroform gelöstes Anilin (2 Mol.) zutropfen. Da sich nach einigen Tagen nichts ausgeschieden hatte, wurde das Reactionsgemisch in ein Rohr eingeschmolzen und 24 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es schied sich hierbei die berechnete Menge salzsaures Anilin aus, das abfiltriert wurde. Nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vacuum hinterblieb eine gelblich gefärbte Masse, die mit Aceton aufgenommen wurde. Beim freiwilligen Verdunsten desselben schieden sich gelbe Blättchen aus, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt, den Schmelzpunkt 160° zeigten.

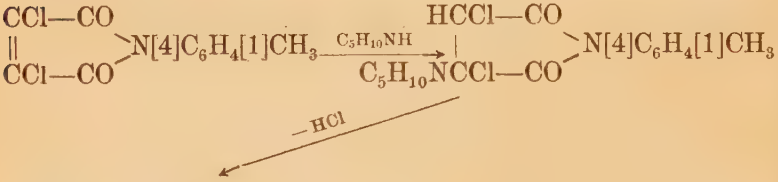
1. 0,1625 gr S. gaben 0,3885 CO_2 u. 0,0685 H_2O
2. 0,2112 gr „ „ 0,0980 AgCl
3. 0,1580 gr „ „ 13,35 ccm Stickstoff bei 23° u. 753,5 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{17}H_{13}ClN_2O_2$	1.	2.	3.
C = 65,28	65,17	—	—
H = 4,20	4,67	—	—
N = 8,93	—	—	9,40
Cl = 11,36	—	11,48	—
O = 10,26	—	—	—
100,00			

b. Piperidin. Piperidochlormalein-p-toluil.

$$C_4Cl(C_5H_{10}N)O_2N[4]C_6H_4[1]CH_3.$$

Die Einwirkung von Piperidin auf das Dichlormalein-p-toluil findet ebenfalls glatt statt nach der Gleichung:



3 gr Dichlormalein-p-toluil wurden mit 2,5 gr Piperidin und Benzol als Verdünnungsmittel in ein Rohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, bis die Menge des ausgeschiedenen salzsauren Piperidins nicht mehr zunahm. Nach dem Abfiltrieren desselben wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton gereinigt. Die Analyse ergab auf die Formel $C_{16}H_{17}N_2ClO_2$ stimmende Zahlen:

1. 0,2264 gr gaben 0,5225 CO_2 u. 0,1245 H_2O
2. 0,2105 gr „ 0,0965 AgCl
3. 0,1830 gr „ 15,2 ccm Stickstoff bei 14,2° u. 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{17}N_2ClO_2$	1.	2.	3.
C = 63,06	63,34	—	—
H = 5,58	6,09	—	—
Cl = 9,19	—	9,64	—
N = 11,66	—	—	11,38
O = 10,56	—	—	—
100,00			

Das Piperidochlormalein-p-toluil kristallisiert aus Aceton in gelben Blättchen, die bei 130° schmelzen. In Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich.

5. Reduction des Dichlormalein-p-toluildichlorids. p-γ-Toluylamidobuttersäurelactam.

$C_4H_6ON[4]C_6H_4[1]CH_3$.

Die Constitution der Imide zweibasischer Säuren ist noch durchaus nicht mit völliger Sicherheit festgestellt. Einmal wird für dieselben die symmetrische, andermal die unsymmetrische Formel in Betracht gezogen. Anschütz und Beavis[1]) gelangten durch Reduction von dem Dichlormaleinanildichlorid zum γ-Lactam der Anilidobuttersäure und brachten dadurch den Beweis, dass das Succinanil symmetrisch constituiert ist. Legen wir die beiden Auffassungen dem Succin-p-toluil zu Grunde, so hätten wir für dasselbe einmal die symmetrische Formel

$$\begin{array}{l} CH_2—CO \\ | \qquad \diagdown N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CH_2—CO \diagup \end{array}$$

anderseits die unsymmetrische:

$$\begin{array}{l} CH_2—C \ = N[4]C_6H_4[1]CH_3. \\ | \qquad \diagup O \\ CH_2—CO \end{array}$$

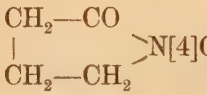
Diesen beiden Auffassungen würden zwei Constitutionsformeln für das Dichlormalein-p-toluildichlorid entsprechen:

a. die symmetrische:
$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad \diagdown N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl—CCl_2 \diagup \end{array}$$

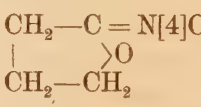
1) Inaugural-Dissertation von Ch. Beavis, Bonn 1892.

b. die unsymmetrische:

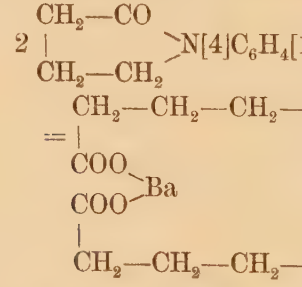
Durch Reduction des Chlorids müsste man dann einerseits zum γ-Lactam der p-Toluidobuttersäure



gelangen, anderseits zu einer Verbindung von folgender Constitution:



Nur wenn Brückenstickstoff und nicht Brückensauerstoff vorhanden ist, kann die Aufspaltung des Lactams mittels Barythydrat zu dem Baryumsalz der γ-p-Toluylamidobuttersäure führen:



zu γ-p-Toluylamidobuttersäurelactam geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\qquad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 10H \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_2—CO \\ | \qquad\qquad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CH_2—CH_2 \end{array}$$

$$+ 4\,HCl.$$

Die Ausführung der Reduction geschah nach der von Al. Saytzeff[1]) für die Umwandlung von Succinylchlorid in γ-Butyrolacton empfohlene und von Anschütz mit Erfolg auf das Dichlormaleinanildichlorid angewandte Methode, und zwar in folgender Weise:

500 gr 3-prozentiges Natriumamalgam wurden in einer starkwandigen, mit breitem Boden versehenen Flasche mit soviel trockenem Aether überschichtet, dass das Amalgam von diesem vollständig bedeckt war. Die Flasche war mit einem doppeltdurchbohrten Kautschukstopfen versehen, durch dessen eine Oeffnung ein mit einem Chlorcalciumrohr versehener Tropftrichter in die Flasche hineinragte, und an dessen anderer Oeffnung sich ein Chlorcalciumrohr befand, um das Entweichen des Wasserstoffs zu ermöglichen. Die Flasche befand sich während der Operation in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz. Nun wurden 10 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid, gelöst in Aether (500 ccm), in die Flasche gethan und hierzu 31 gr mit Aether verdünnter Eisessig äusserst langsam zutropfen gelassen. Erst nach 3 Tagen war aller Eisessig zugegeben. Dabei fand eine ruhige Wasserstoffentwicklung statt und erst nach 8 bis 10 Tagen war sämmtliches Amalgam verbraucht. Es empfiehlt sich,

1) Ann. **171**, 261.

die Flasche öfters kräftig umzuschütteln, damit das entstandene Natriumacetat das Amalgam nicht am Reagieren hindert.

Nach 10 Tagen wurde die ätherische Lösung von dem gebildeten Natriumacetat abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine bräunlich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die selbst nach längerem Stehen nicht fest wurde. Dieselbe wurde der Destillation unter stark vermindertem Druck unterzogen. Zuerst gingen kleine Mengen Eisessig über, dann stieg das Thermometer auf 189°, und es ging bei dieser Temperatur bei 13 mm Druck und 220° Badwärme das γ-p-Toluylamidobuttersäurelactam konstant über und erstarrte in der Vorlage zu einer rein weissen, kristallinischen Masse. Nach beendigter Destillation wurde die Masse herausgeschmolzen und aus heissem Wasser umkristallisiert. Es kristallisiert daraus in farblosen Nädelchen, die bei 82° schmelzen.

Die Ausbeute des Reductionsproductes war keine sehr befriedigende. Selbst bei sorgfältigster Kühlung, bei Anwendung absolut trockener Materialien und bei äusserst langsamem Zutropfen des Eisessigs färbte sich die Lösung schon nach kurzer Zeit tiefdunkel und nach dem Abfiltrieren blieb viel verkohlter Rückstand zurück. Die Ausbeute betrug aus 10 gr Dichlormalein-p-toluildichlorid 1,5 gr Lactam, bei Arbeiten mit grösseren Mengen Chlorid wurde sie bedeutend schlechter. (Die Theorie verlangt 5,6 gr.)

In den meisten Lösungsmitteln ist das γ-p-Toluylamidobuttersäurelactam sehr leicht löslich, in Petroläther ist es so gut wie unlöslish. Mit Wasser gekocht schmilzt es zuerst zu öligen Tropfen, die alsbald in Lösung gehen und nach dem Erkalten sich in weissen

Nädelchen wieder ausscheiden. Die Analyse ergaben folgende Zahlen:

1. 0,1725 gr S. gaben 0,4780 CO_2 u. 0,1215 H_2O
2. 0,1818 gr „ „ 0,4990 CO_2 u. 0,1200 H_2O
3. 0,2687 gr „ „ 17,6 ccm Stickstnff bei 9° u. 761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{11}H_{13}NO$	1.	2.	3.
C = 75,44	75,59	74,90	—
H = 7,43	7,83	7,31	—
N = 8,00	—	—	7,89
O = 9,14	—	—	—
100,00			

6. Aufspaltung des Lactams mittels Barythydrat. γ-p-Toluylamidobuttersaures Baryum.

Wie bereits bemerkt, wurde die Aufspaltung des γ-p-Toluylamidobuttersäurelactams vorgenommen, um über die symmetrische oder unsymmetrische Structur des Dichlormalein-p-toluildichlorids zu entscheiden. 1 gr Lactam wurde mit 2 gr in Wasser gelöstem Barythydrat in ein Rohr eingeschmolzen und solange im Wasserbade erhitzt, bis sich nach dem Erkalten kein Lactam mehr ausschied, was erst nach 3 Tagen erreicht wurde. Darauf wurde das Rohr geöffnet, der Inhalt in einen Erlenmeyer'schen Kolben umgefüllt und solange Kohlensäure durchgeleitet, bis kein kohlensaurer Baryt mehr ausfiel. Darauf wurde derselbe abfiltriert und das Filtrat im Vacuumexcicator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nachdem fast alles Wasser verdunstet war, schied sich das Baryumsalz in weissen Blättchen aus, es konnte jedoch wegen

seiner ungemeinen Löslichkeit in Wasser nicht durch Kristallisation gereinigt werden. Darum wurde dasselbe in wenig Wasser gelöst und aus der concentrierten Lösung des Baryumsalzes mit Silbernitratlösung das Silbersalz als weisser, flockiger, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich als äusserst lichtempfindlich erwies. Er wurde auf dem Saugfilter schnell mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuumexsicator, sorgfältig vor Licht geschützt, getrocknet. Die Analyse gab die auf das Silbersalz der γ-p-Toluylamidobuttersäure stimmende Zahl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{11}H_{14}NO_2Ag$	
Ag 35,88	35,83.

7. Versuch die freie Säure darzustellen.

0,5 gr γ-p-toluylamidobuttersaures Silber wurden in trockenem Aether suspendiert und über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknetes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Es schied sich Silbersulfid aus, das durch Filtration entfernt wurde. Der Aether wurde im Vacuumexsicator abgedunstet, worauf sich ölige Tröpfchen ausschieden, die stark sauer reagirten, aber schon nach kurzer Zeit sich in das γ-p-Toluylamidobuttersäurelactam zurückverwandelten. Eine Analyse der freien Säure konnte aus dem Grunde nicht ausgeführt werden.

8. Das phosphorhaltige Nebenproduct bei der Darstellung des Dichlormalein-p-toluildichlorids.

Wie bereits anfangs bemerkt, entsteht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succin-p-

toluil neben dem Dichlormalein-p-toluildichlorid ein phosphorhaltiges Nebenproduct in geringerer Menge.

Bereits Wallach[1]) erwähnt bei seiner Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxamaethan neben dem Oxaminchloridsäureaethylester

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{array}$$

und dem unter Abspaltung von einem Molekül Salzsäure daraus hervorgehenden Oximidchloridsäureaethylesters

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C \overset{Cl}{=} NH \end{array}$$

eines phosphorhaltigen Nebenproductes, dessen Analyse auf die empirische Formel $C_4H_6O_3Cl_4N$ stimmende Zahlen gab. Er sucht die Entstehung desselben nach folgender Gleichung zu erklären:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \end{array} + POCl_3 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NHPOCl_2 \end{array} + HCl$$

wobei er aber selbst zugiebt, dass diese Formel es nicht verständlich erscheinen lässt, warum der Körper in Wasser oder Ammoniak gelöst, keine Reaction auf Phosphorsäure erkennen lässt, dass vielmehr der Phosphor recht fest gebunden zu sein scheint und erst nach völliger Zerstörung der organischen Substanz als Phosphorsäure nachgewiesen werden kann. Bei der Herausarbeitung meines phosphorhaltigen Productes wurde folgendermaassen verfahren:

Nachdem sich nach dem Erkalten des Einwirkungsproductes von Phosphorpentachlorid auf Succin-

---

1) Lieb. Ann. **184**, 16.

p-toluil das Dichlormalein-p-toluildichlorid ausgeschieden hatte, wurde dasselbe abfiltriert und die zurückgebliebene Flüssigkeit der Destillation im Vacuum unterworfen. Es destilliert hierbei das Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid ab und hinterbleibt ein zäher Kuchen, der sich bei weiterem Erhitzen bei 150—160° völlig zersetzt. Derselbe wurde mit trockenem Aether 3 bis 4mal ausgekocht, worauf ein weisses Pulver hinterblieb, das stark nach Salzsäure roch und sich an der Luft sehr schnell unter Braunfärbung zersetzte. Es ist in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich, schwer in Aether, unlöslich in Petrolaether. In Aceton ist es in der Wärme ziemlich leicht löslich, beim Erkalten scheidet es sich in weissen Kristallen fast völlig wieder aus. Das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton erhaltene Product zeigte den Schmelzpunkt 237° und gab folgende Analysenzahlen:

1. 0,4055 gr S. gaben 0,5655 CO_2 u. 0,1065 H_2O
2. 0,4608 gr „ „ 0,6443 CO_2 u. 0,1215 H_2O
3. 0,2297 gr „ „ 0,3460 CC_2 u. 0,0632 H_2O
4. 0,2465 gr „ „ 0,3750 AgCl
5. 0,2177 gr „ „ 0,3348 AgCl
6. 0,2560 gr „ „ 0,3942 AgCl
7. 0,4313 gr „ „ 0,1240 $Mg_2P_2O_7$
8. 0,2560 gr „ „ 0,0771 $Mg_2P_2O_7$
9. 0,2690 gr „ „ 9,8 ccm Stickstoff bei 12,2° u. 766 mm Druck.

Die so erhaltenen Zahlen stimmen annähernd auf die empirische Formel $C_{11}H_{10}Cl_4NPO_2$. Dass Kohlenstoff zu viel, Chlor zu wenig gefunden wurde, findet seine Erklärung in der ausserordentlich leichten Zersetzlichkeit des Körpers.

Berechnet für:	Gefunden:								
$C_{11}H_{10}Cl_4NPO_2$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
C = 36,56	38,03	37,98	41,08	—	—	—	—	—	—
H = 2,77	2,91	2,92	3,05	—	—	—	—	—	—
Cl = 39,33	—	—	—	37,63	38,04,	38,11	—	—	—
N = 3,88	—	—	—	—	—	—	—	4,34	—
P = 8,58	—	—	—	—	—	—	8,03	8,41	—
O = 8,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100,00									

Eine Constitutionsformel konnte aus obigen Zahlen nicht abgeleitet werden. Um nun den Nachweis zu führen, ob nicht die Bildung des phosphorhaltigen Productes einer secundären Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Succin-p-toluil zuzuschreiben sei, wurden 20 gr dieser Substanz mit der berechneten Menge PCl_3 und wenig Chloroform als Verdünnungsmittel in ein Rohr eingeschmolzen und 12 Stunden im Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct färbte sich dunkel, nach dem Aufschmelzen des Rohres erwies es sich jedoch, dass eine Umsetzung nicht stattgefunden hatte, das Succin-p-toluil konnte fast quantitativ zurückgewonnen werden.

Zur weiteren Aufklärung wurde die Einwirkung von Wasser auf den phosphorhaltigen Körper untersucht, und zwar wurde auf verschiedene Weise verfahren. Einmal wurde das Product 12 Stunden am Rückflusskühler mit Wasser gekocht, zweitens mit verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure und endlich mit verdünntem Alkohol in ein Rohr eingeschlossen und 12 Stunden im Wasserbade erhitzt. In jedem Falle erhielt ich einen einheitlich aussehenden Körper, der aus Alkohol in Nädelchen kristallisierte, die sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen,

zersetzten. Die Analyse klärte bald darüber auf, dass man es hier ebenfalls mit einem chlor- und phosphorhaltigen Product zu thun hatte.

1. 0,2737 gr S. gaben 0,4570 CO_2 u. 0,1095 H_2O
2. 0,4478 gr „ „ 0,7450 CO_2 u. 0,1865 H_2O
3. 0,2100 gr „ „ 0,3485 CO_2 u. 0,0855 H_2O
4. 0,5815 gr „ „ 0,4798 AgCl
5. 0,2845 gr „ „ 0,2350 AgCl
6. 0,2845 gr „ „ 0,0895 $Mg_2P_2O_7$
7. 0,3460 gr „ „ 12,3 ccm Stickstoff bei 17° u. 767 mm Druck.

Aus obigen Zahlen lässt sich die empirische Formel $C_{12}H_{13}Cl_2NPO_4$ berechnen.

Berechnet für:	Gefunden:						
$C_{12}H_{13}Cl_2NPO_4$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Cl = 44,44	45,56	45,38	45,26	—	—	—	—
H = 4,28	4,45	4,62	4,54	—	—	—	—
Cl = 20,23	—	—	—	20,41	20,47	—	—
P = 8,83	—	—	—	—	—	8,90	—
N = 3,99	—	—	—	—	—	—	4,14
O = 18,23	—	—	—	—	—	—	—
100,00							

Es konnte nicht im Rahmen dieser Arbeit liegen, diese interessanten Producte weiter zu verfolgen, da die Ausbeute an dem Nebenproduct zu gering war, um ein eingehenderes Studium zu ermöglichen. Eine Aufspaltung des Ringes im Succin-p-toluil scheint jedenfalls vorzuliegen, da selbst durch Oxydation des phosphorhaltigen Productes mit Chromsäure und Eisessig kein Succin-p-toluil erhalten werden konnte, was bei der Beständigkeit dieser Verbindung eine auffallende Thatsache ist.

Zum Schluss stelle ich die Hauptresultate der vorliegenden Arbeit nochmals übersichtlich zusammen:

1. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (4 Mol.) auf Succin-p-toluil (1 Mol.) entsteht das Dichlormalein-p-toluildichlorid:

$$\begin{matrix}CH_2—CO\\|\\CH_2—CO\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 4PCl_5 = \begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + POCl_3 + 3PCl_3 + 4HCl.$$

Daneben entstehen in geringer Menge phosphorhaltige Producte unbekannter Constitution.

2. Mit Wasser geht dasselbe in das Dichlormalein-p-toluil über:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + H_2O = \begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—CO\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2HCl.$$

3. a) Methylalkohol wirkt auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid ein unter Bildung des Dichlormalein-p-toluildimethyläthers:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2CH_3OH = \begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—C(OCH_3)_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2HCl.$$

b) Aethylalkohol liefert den entsprechenden Aethylaether:

$$\begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—CCl_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2C_2H_5OH = \begin{matrix}CCl—CO\\\|\\CCl—C(OC_2H_5)_2\end{matrix}\!\!>N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2HCl.$$

c) Benzylalkohol dagegen führt zum Dichlormalein-p-toluil:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2C_6H_5CH_2OH \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1)CH_3 \\ CCl—CO \end{array}$$

$$+ 2C_6H_5CH_2Cl + H_2O.$$

4. a) 3 Mol. Anilin wirken auf das Dichlormalein-p-toluildichlorid ein unter Bildung von Dichlormalein-p-toluilanil:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 3C_6H_5NH_2 \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl—C{=}NC_6H_5 \end{array}$$

$$+ 2C_6H_5NH_2 \,.\, HCl.$$

b) p-Toluidin führt zum entsprechenden Dichlormalein-p-ditoluil:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 3C_6H_4\begin{array}{l}[1]CH_3 \\ [4]NH_2\end{array} \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl—CN[4]C_6H_4[1]CH_3 \end{array}$$

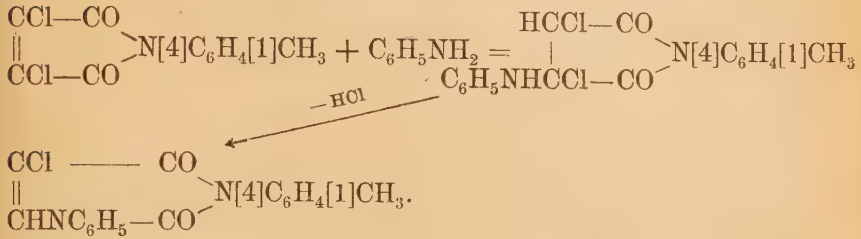
c) Piperidin liefert das Dichlormalein-p-toluildipiperidid:

$$\begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 4C_5H_{10}NH \\ CCl—CCl_2 \end{array}$$

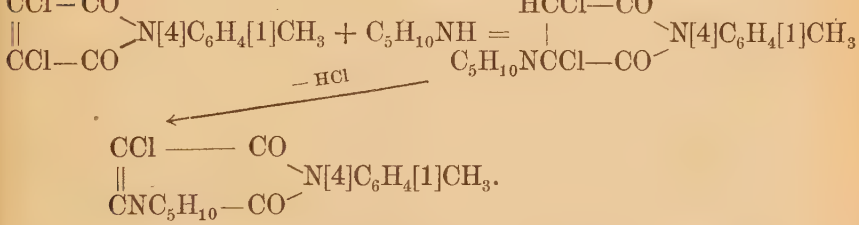
$$= \begin{array}{l} CCl—CO \\ \| \qquad\quad >N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ CCl—C(NC_5H_{10})_2 \end{array}$$

d) Ammoniak wirkt auf das Chlorid nicht ein.

5. a) 2 Mol. Anilin wirken auf das Dichlormalein-p-toluil ein unter Bildung von Anilidochlormalein-p-toluil. Die Reaction verläuft in 2 Phasen:



b) 2 Mol. Piperidin reagieren analog nach der Gleichung:



6. Die Reduction des Dichlormalein-p-toluildichlorids mittels Natriumamalgam und Eisessig in aetherischer Lösung führt zum γ-Lactam der Toluylamidobuttersäure.

7. Mittels Barythydrat erfolgt die Aufspaltung des Lactams zu γ-p-Toluylamidobuttersaurem Baryum. Beweis, dass das Succin-p-toluil symmetrisch construiert ist.

$$\begin{array}{l} CH_2—CO \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{array} \!\!>\! N[4]C_6H_4[1]CH_3 + 2\,Ba(OH)_2 = \begin{array}{l} CH_2CH_2N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO \\ COO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2N[4]C_6H_4[1]CH_3 \end{array} \!\!>\! Ba.$$

8. Mit Silbernitrat geht das Baryumsalz in das Silbersalz der γ-p-Toluylamidobuttersäure über.

$$(C_{11}H_{13}O_2N)_2Ba + 2\,AgNO_3 = 2\begin{array}{l} CH_2CH_2N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOAg \end{array} + Ba(NO_3)_2.$$

9. Dasselbe wird durch Schwefelwasserstoff in die sehr unbeständige freie Säure übergeführt.

$$2\begin{array}{l} CH_2CH_2N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOAg \end{array} + H_2S = 2\begin{array}{l} CH_2N[4]C_6H_4[1]CH_3 \\ | \\ CH_2CH_2COOH. \end{array}$$

Vita.

Geboren wurde ich, Friedrich Alfred Hermann Guenther, evangelischer Confession, am 18/30. October zu Moscau als Sohn des 1875 verstorbenen Kaufmanns Hermann Guenther und seiner Ehefrau Barbara Guenther, geb. Behrens.

Nach dem Besuche der Privatschulen von Mittelsteiner und Pastor Zinck in Riga trat ich Januar 1886 in die Tertia des Rigaschen Gouvernementsgymnasiums ein, das ich Dezember 1889 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Der Unterricht in allen diesen Schulen war deutsch. April 1890 bezog ich die Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Winter 1891 und Sommer 1892 gehörte ich der Universität Leipzig als academischer Bürger an, Winter 1892 siedelte ich wieder nach Bonn über und habe dieser Hochschule bis zum Ende meiner Studien ununterbrochen angehört.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

In Bonn: Anschütz, Bredt, Hertz †, Laspeyres, Martius, Kekulé, Klinger.

In Leipzig: Le Blanc, Engel, von Meyer, Ostwald, Wislicenus.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu grossem Dank verpflichtet, ganz besonders

dem Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Kekulé, sowie Herrn Prof. Anschütz für die vielseitige Anregung, die sie mir während meines Studiums in Bonn zu Teil werden liessen.

Ferner ist es mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle Herrn Prof. Anschütz für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit hat zu Teil werden lassen, noch besonders zu danken.

Thesen.

1. Bei den additionellen Verbindungen von Oxalessigsäureaethylester und seinen nächsten Verwandten mit Phenylhydrazin ist, entgegen der Ansicht von W. Wislicenus und M. Scheidt der Aldehydammoniakformel der Vorzug vor den Ammoniumsalzformeln zu geben.
2. Das Succinimid und seine Homologen sind symmetrisch constituiert.
3. Die Odling'sche Chlorkalkformel entspricht am besten dessen Verhalten.
4. Es kann eine jede Flüssigkeit bei jeder Temperatur den sphäroidalen Zustand Boutignys annehmen.